

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2001-240769**(43)Date of publication of application : **04.09.2001**

(51)Int.Cl.

C09C 3/06  
C08J 5/00  
C08K 9/04  
C08K 9/06  
C08L101/00  
C09C 3/12  
C09D 7/12  
C09D185/00  
C09D201/00

(21)Application number : **2000-050064**(71)Applicant : **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**(22)Date of filing : **25.02.2000**(72)Inventor : **TAKEDA MITSUO  
UEDA YUMIKO****(54) SURFACE MODIFIED INORGANIC MINUTE PARTICLE AND ITS USAGE AND METHOD OF MODIFYING SURFACE OF INORGANIC MINUTE PARTICLE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a surface modified inorganic minute particle excellent in dispersion stability, and not liable to gel over time, and its usage, and a method of modifying surface of an inorganic minute particle.

**SOLUTION:** This inorganic particle is a minute particle treated with the following two compounds (A) and (B). Compound (A): alkoxide of a metal and/or its partially hydrolyzed (condensed) compound. Compound (B): an organic silica compound shown by general formula (1) and/or its partially hydrolyzed (condensed) compound.  $Y_mSiX_n$  (1) wherein Y is an organic functional group, X is a hydrolyzed group, m and n are each an integer of 1-3, and they satisfy  $n+m=4$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240769

(P2001-240769A)

(43) 公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 C 3/06		C 0 9 C 3/06	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CEQ	C 0 8 J 5/00	CEQ 4 J 0 0 2
	CER		CER 4 J 0 3 7
	CEZ		CEZ 4 J 0 3 8
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-50064(P2000-50064)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年2月25日(2000.2.25)	(72) 発明者	武田 光生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	上田 弓子 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面改質された無機系微粒子およびその用途と無機系微粒子の表面改質方法

(57) 【要約】

【課題】 分散安定性に優れ、経時的ゲル化が起きにくい、表面改質された無機系微粒子とその用途、無機系微粒子の表面改質方法を提供する。

【解決手段】 無機系微粒子は下記2種の化合物

(A)、(B)で表面処理されてなる微粒子である。

化合物(A): 金属のアルコキシド類および/またはその(部分)加水分解(縮合)物。

化合物(B): 下記一般式(1)で示される有機ケイ素化合物および/またはその(部分)加水分解(縮合)物。

$$Y_m Si X_n \quad (1)$$

(但し、Yは有機官能基、Xは加水分解基、mおよびnはそれぞれ1~3の整数であって、m+n=4を満足する。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記2種の化合物(A)、(B)で表面処理されてなる、無機系微粒子。

化合物(A)：金属のアルコキシド類および/またはその(部分)加水分解(縮合)物。

化合物(B)：下記一般式(1)で示される有機ケイ素化合物および/またはその(部分)加水分解(縮合)物。



(但し、Yは有機官能基、Xは加水分解性基、mおよびnはそれぞれ1～3の整数であって、 $m+n=4$ を満足する。)

【請求項2】前記一般式(1)において、Yがアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の置換されていても良い基であり、Xがハロゲン原子、OR基(但し、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の置換されていても良い基である。)およびNH、基から選ばれる少なくとも1種の置換されていても

【請求項3】請求項1または2に記載の無機系微粒子を全体の0.01～95重量%含む、無機系微粒子含有組成物。

【請求項4】溶媒を含む無機系微粒子分散体であって、無機系微粒子と溶媒の合計量に対する無機系微粒子の割合が10～70重量%である、請求項3に記載の無機系微粒子含有組成物。

【請求項5】有機樹脂を含む成形用組成物であって、無機系微粒子と有機樹脂の合計量に対する無機系微粒子の割合が0.01～95重量%である、請求項3に記載の無機系微粒子含有組成物。

【請求項6】バインダー成分と溶媒を含む塗膜用組成物であって、無機系微粒子とバインダー成分の含有量が組成物全体の10～70重量%である、請求項3に記載の無機系微粒子含有組成物。

【請求項7】無機系微粒子を充填材とする樹脂成形品であって、前記無機系微粒子として請求項1または2に記載の無機系微粒子を無機微粒子と有機樹脂の合計量に対し0.01～95重量%含む、ことを特徴とする成形品。

【請求項8】無機系微粒子を充填材とする塗膜を備えた塗装品であって、前記塗膜が、請求項1または2に記載の無機系微粒子とバインダー成分と溶媒を含み無機系微粒子とバインダー成分の含有量が組成物全体の10～70重量%である塗膜用組成物から得られた塗膜であることを特徴とする、塗装品。

【請求項9】無機系微粒子を、下記2種の化合物(A)、(B)と接触させる、無機系微粒子の表面改質方法。

化合物(A)：金属のアルコキシド類および/またはその(部分)加水分解(縮合)物。

化合物(B)：下記一般式(1)で示される有機ケイ素化合物および/またはその(部分)加水分解(縮合)物。



(但し、Yは有機官能基、Xは加水分解性基、mおよびnはそれぞれ1～3の整数であって、 $m+n=4$ を満足する。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、変質がなく分散安定性に優れ、無機系微粒子が本来有する(光)触媒活性が抑制された無機系微粒子およびその用途と無機系微粒子の表面改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】無機系微粒子の表面を改質する方法としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等の各種カップリング剤で表面処理する方法が知られている。これらのカップリング剤で表面処理された粒子は、たとえば、粒子を含有する成形用組成物において、粒子と有機樹脂との密着性や粒子の分散性が改善されることが知られている。これらのうち、シランカップリング剤は、各種の有機鎖を有するシラン系化合物が開発されているため、有機樹脂の種類に応じて前記有機鎖の種類を選択することにより、前記有機樹脂に対する親和性の良い有機鎖を無機系微粒子の表面に導入することができる。

【0003】しかし、無機系微粒子の表面をシランカップリング剤で効率的に処理するためには、酢酸や塩酸等の触媒や水分を必要とするため、酸化亜鉛等の化学的耐性が低い酸化物では効率的に表面処理することが困難であるほか、表面処理時または処理後の乾燥工程等で微粒子同士の2次凝集が起き易いと言う問題があった。無機系微粒子が微細であると、特に粒子径0.1μm以下であると、上記2次凝集の問題が顕著に現れる。しかも、個々の粒子の各結晶面の面積が小さいためと考えられるが、カップリング剤を粒子表面に高い被覆率で導入することが困難でもある。

【0004】その点、金属アルコキシド類は、多官能性でありアルコキシ基の反応活性が高いため、無機系微粒子の表面に高濃度で結合し易い。しかし、金属アルコキシド類で表面処理された無機系微粒子を含む溶媒分散体や成膜用組成物は、経時的にゲル化を起こす等の問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明が解決しようとする課題は、経時的ゲル化が起きにくく、分散安定性に優れた無機系微粒子およびその用途と無機系微粒子を経時的ゲル化が起きにくく分散安定性に優れたも

のとする無機系微粒子の表面改質方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者は、表面処理剤の種類について鋭意検討した結果、金属のアルコキシド類と、加水分解性を有する有機ケイ素化合物とを併用することによって、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成した。したがって、本発明にかかる無機系微粒子は、下記2種の化合物(A)、(B)で表面処理されてなる。

化合物(A)：金属のアルコキシド類および／またはその(部分)加水分解(縮合)物。

【0007】化合物(B)：下記一般式(1)で示される有機ケイ素化合物および／またはその(部分)加水分解(縮合)物。

$Y_mSiX_n$  (1)

(但し、Yは有機官能基、Xは加水分解性基、mおよびnはそれぞれ1～3の整数であって、 $m+n=4$ を満足する。)

本発明にかかる無機系微粒子含有組成物は、上記表面処理により改質された無機系微粒子を全体の0.01～95重量%含む。この無機系微粒子含有組成物は、溶媒を含む無機系微粒子分散体であって、無機系微粒子と溶媒の合計量に対する無機系微粒子の割合が10～70重量%であることができる。

【0008】この無機系微粒子含有組成物はまた、有機樹脂を含む成形用組成物であって、無機系微粒子と有機樹脂の合計量に対する無機系微粒子の割合が0.01～95重量%であることができる。この無機系微粒子含有組成物はまた、バインダー成分と溶媒を含む塗膜用組成物であって、無機系微粒子とバインダー成分の含有量が組成物全体の10～70重量%であることができる。以下は、上記改質された無機系微粒子の用途である。すなわち、本発明にかかる樹脂成形品は、無機系微粒子として上記改質された無機系微粒子を無機微粒子と有機樹脂の合計量に対し0.01～95重量%含む。

【0009】本発明にかかる塗装品は、その塗膜が、上記改質された無機系微粒子とバインダー成分と溶媒を含む無機系微粒子とバインダー成分の含有量が組成物全体の10～70重量%である塗膜用組成物から得られた塗膜である。そして、本発明にかかる無機系微粒子の改質方法は、無機系微粒子を、上記2種の化合物(A)、(B)と接触させるようにする。

【0010】

【発明の実施形態】—表面改質された無機系微粒子、表面改質方法—

【無機系微粒子】本発明で用いられる無機系微粒子としては、金属、金属硫化物等の金属カルコゲン化物、金属(水)酸化物、金属の炭化物、窒化物、酸窒化物等を挙げることができる。これらのうちでも、金属(水)酸化物

物が好ましく、熱的安定性、化学的安定性が高く、工業的に入手し易い。上記金属(水)酸化物としては、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CeO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 等の紫外線遮蔽性金属(水)酸化物や、 $Sn(IV)$ 含有酸化インジウム( $ITO$ )などの $In$ 系(水)酸化物； $Sb(V)$ 含有酸化スズ等のスズ系(水)酸化物； $Cd$ 、 $SnO_2$ 、 $In$ 含有酸化亜鉛等の亜鉛系(水)酸化物、アンチモン酸亜鉛等のアンチモン系(水)酸化物； $FeO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $ReO_3$ 、 $IrO_2$ 、 $RuO_2$ 等の導電性(水)酸化物等の熱線遮蔽性金属(水)酸化物等を挙げることができる。これらの金属(水)酸化物は、産業上、優れた透明性の膜形成材料等が得られるため好ましく、 $In$ 系(水)酸化物、スズ系(水)酸化物、亜鉛系(水)酸化物、アンチモン系(水)酸化物等が、可視光透過性が高く、熱線を選択的に遮蔽でき、工業的に入手し易いため、特に好ましい。

【0011】本発明で用いられる無機系微粒子は、種々開発された機能性を有する無機系微粒子であってもよく、たとえば、以下の①～④に挙げる微粒子を挙げることができる。

① 紫外線吸収機能、熱線吸収または反射機能などの光選択遮断機能、蛍光機能、燐光機能などの発光機能、エレクトロクロミック機能などの光透過・遮蔽調節機能を有する無機系微粒子。

② 帯電防止機能、導電機能、電磁遮蔽機能などの電氣的機能を有する無機系微粒子。

【0012】③ 光触媒機能を有する無機系微粒子。

④ 強磁性体などの磁気機能を有する無機系微粒子。

本発明で用いられる無機系微粒子は、X線回折学的に結晶性であることが好ましく、この場合は機能性が高い。本発明で用いられる無機系微粒子の粒子径は、透明性の観点から、好ましくは0.1 $\mu m$ 以下であり、さらに好ましくは0.05 $\mu m$ 以下、最も好ましくは0.03 $\mu m$ 以下である。粒子径は種々の定義によって規定されるが、本発明では、たとえば、分散粒径 $D_d$ を挙げることができる。分散粒径 $D_d$ は、動的光散乱法により測定された数基準の平均粒径である。したがって、本発明で用いられる無機系微粒子の分散粒径 $D_d$ は、好ましくは0.1 $\mu m$ 以下であり、透明性の高い組成物を得るためには、さらに好ましくは0.05 $\mu m$ 以下、特に好ましくは0.03 $\mu m$ 以下である。1次粒子径としては、たとえば、X線回折法による結晶子サイズ測定で得られる回折ピークのうちの3強線に関して、ウィルソン法によって求めた結晶子径 $D_w$ を挙げることができる。したがって、本発明で用いられる無機系微粒子の結晶子径 $D_w$ は、透明性に優れる点で好ましくは0.05 $\mu m$ 以下、さらに好ましくは0.03 $\mu m$ 以下、特に好ましくは0.020 $\mu m$ 以下である。

【表面処理剤たる化合物(A)、(B)】本発明で用いられる2種の化合物(A)、(B)は、無機系微粒子の

分散性を向上させるための改質剤として作用する。本発明では、化合物(A)、(B)は、分散性のさらなる向上のために、他の分散剤と併用することが出来る。

【0013】本発明で用いられる化合物(A)は、金属のアルコキシド類、または、このアルコキシド類の(部分)加水分解(縮合)物である。金属のアルコキシド類としては、下記一般式(2)で示される化合物を挙げることができる。

M(OR)<sub>q</sub> (2)

(但し、Mは金属元素、qはMの原子価、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の置換されていても良い基である。)

一般式(2)において、Mとしては、化合物(A)で処理された微粒子と化合物(B)とが化学結合し易い点で、その原子価が2価以上の金属元素が好ましく、金属元素が、Al、TiおよびZrから選ばれる少なくとも1種であると、無機系微粒子との反応性が特に高く、しかも、これらのアルコキシド類が取扱い易く、工業的に入手し易いため、さらに好ましい。

【0014】一般式(2)において、Rとしては、アルキル基が工業的に入手し易く、炭素数1~20のアルキル基が好ましい。Rには、エトキシエトキシエチル基のような置換されたアルキル基も含まれる。化合物(A)としては、たとえば、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド、アルミニウムトリtert-ブトキシド、モノsecブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリエトキシエトキシエトキシド、アルミニウムフェノキシド等のアルミニウムアルコキシド；チタニウムn-ブトキシド、チタニウムテトラtert-ブトキシド、チタニウムテトラsec-ブトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラ2-エチルヘキソキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムラクテート、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラ(メトキシプロポキシド)、チタニウムテトラ(メチルフェノキシド)、チタニウムテトラn-ノニロキシド、チタニウムテトラn-ブトキシド、チタニウムテトラステアロキシド、チタニウムビス(トリエタノールアミン)-ジイソプロポキシド等のチタニウムアルコキシド；ジルコニウムテトラn-ブトキシド、ジルコニウムテトラtert-ブトキシド、ジルコニウムテトラ2-エチルヘキソキシド、ジルコニウムテトライソブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラn-プロポキシド、ジルコニウムテトラ(2-メチル-2-ブトキシド)等のジルコニウムアルコキシド等が例示される。

【0015】さらに、上記金属アルコキシドの誘導体である、(部分)加水分解(縮合)物も化合物(A)に含まれる。たとえば、金属アルコキシドが部分的に加水分解縮合してなる、線状、環状の3量体をはじめとする、線状(分岐鎖を含むものを含む)環状の加水分解縮合物が挙げられる。加水分解縮合物の市販品の一例としては、アルミニウムトリイソプロポキシドの3量体である環状アルミニウムオキサイドイソプロピレート、ポリ(ジブチルチタネート)等を挙げることができる。本発明で用いられる化合物(B)は、下記一般式(1)で示される有機ケイ素化合物、または、この有機ケイ素化合物の(部分)加水分解(縮合)物である。

【0016】Y<sub>m</sub>SiX<sub>n</sub> (1)

(但し、Yは有機官能基、Xは加水分解性基、mおよびnはそれぞれ1~3の整数であって、m+n=4を満足する。)

上記一般式(1)において、Yは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の置換されていても良い基であることが好ましい。また、Xは、ハロゲン原子、OR基(但し、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の置換されていても良い基である。)およびNH<sub>2</sub>基から選ばれる少なくとも1種の置換されていても良い基であることが好ましい。

【0017】化合物(B)としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニル系シランカップリング剤；N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン等のアミノ系シランカップリング剤；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ系シランカップリング剤；3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロル系シランカップリング剤；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロキシ系シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤；N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等のケチミン系シランカップリング剤；N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等のカチオン系シランカップリング剤；メチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン等のアルキル系シランカップリング剤；γ-ユレイドプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシ

ラザン等の各種有機ケイ素化合物等が例示される。

〔表面改質された無機系微粒子、表面改質方法〕本発明の無機系表面処理微粒子は、前述の無機系微粒子を、上記2種の化合物(A)、(B)と接触させることにより得られる。この接触は、たとえば、無機系微粒子を含む懸濁体を準備しておいて、この懸濁体に2種の化合物(A)、(B)を混合することにより行われる。

〔0018〕無機系微粒子を含む懸濁体を調製するために用いる溶媒としては、有機溶媒が好ましく、たとえば、アルコール類、ケトン類、脂肪族および芳香族のカルボン酸エステル類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族の炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類のほか、鉱物油、植物油、ワックス油、シリコン油等を挙げることができる。汎用性の点から好ましい溶媒としては、常圧に於ける沸点が40℃～250℃である、アルコール類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族および脂肪族カルボン酸エステル類、ケトン類、(環状)エーテル類、エーテルエステル類、水から選ばれる1種または2種以上の混合溶媒である。上記溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トルエン、キシレン、ベンゼン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等を挙げることができ、これらの溶媒が1種または2種以上使用される。

〔0019〕溶媒中に含まれる水分量は、1wt%以下が好ましく、0.5%以下がさらに好ましい。化合物(A)、化合物(B)は、無機系微粒子と同様に、これらを溶解し得る有機溶媒を用いて、たとえば、5～50重量%程度に希釈して使用することが好ましい。化合物(A)、(B)と無機系微粒子との配合割合については、特に限定はないが、化合物(A)の配合量が、無機系微粒子の比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )に対して化合物(A)の金属原子総量換算で0.0001～0.1mmol/

$\text{m}^2$  であると好ましく、0.001～0.04mmol/ $\text{m}^2$  であるとさらに好ましい。

〔0020〕無機系微粒子を含む懸濁体と化合物(A)、(B)を混合する際の添加順序については、特に限定はないが、懸濁体に化合物(A)を混合した後、化合物(B)をさらに混合することが好ましい。無機系微粒子を含む懸濁体と化合物(A)、(B)を混合する際の温度条件等については、特に限定はないが、化合物(A)混合後は50℃以上が好ましく、100℃以上で10分間以上加熱することがさらに好ましく、100℃以上で30分間以上加熱することが最も好ましい。化合物(B)添加後も同様である。加熱は常圧下で行ってもよいが、加圧下で行うと、化合物(A)、(B)の表面処理率が高まる。特に、懸濁体を加圧下で加熱しながら化合物(A)、(B)を混合すると好ましい。

〔0021〕化合物(A)、(B)の混合は、攪拌下で行うことが好ましく、化合物(A)を混合後、化合物(B)を混合するまでの間の攪拌動力は、化合物(A)混合後の攪拌動力が大きいと2次凝集が生じやすくなるため、10kw/ $\text{m}^3$  以下が好ましく、1kw/ $\text{m}^3$  以下がさらに好ましく、0.01～1kw/ $\text{m}^3$  が最も好ましい。化合物(A)、(B)を混合した後の懸濁体は、そのまま、あるいは濃縮して後述の溶媒分散体として使用することができるほか、バインダー成分を加えて成膜用組成物としたり、濃縮乾固や遠心分離で溶媒を除去した後、加熱乾燥して粉体として取り出す等して、成形用組成物とすることができる。

〔0022〕本発明の無機系微粒子は、化合物(A)、(B)で表面処理されているため、以下に示す①～③の特性を有する。

①微粒子の組成、構造、機能等が化学的、熱的作用で損なわれにくく、化学的および熱的な安定性が高い。たとえば、ZnO系微粒子は、通常、耐酸性が低い、表面処理されることによって耐酸性が向上する。熱線遮蔽性の金属酸化物である、SbでドーピングされたSnO<sub>2</sub>系微粒子、SnでドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系微粒子、InでドーピングされたZnO系微粒子では、酸化雰囲気下で加熱すると熱線遮蔽性が低下するが、表面処理されることによって耐熱酸化性が高まり、熱線遮蔽性が加熱によって損なわれにくくなる。

〔0023〕②分散安定性に優れる。

③微粒子固有の性質である(光)触媒活性が抑制され、その結果、経時的ゲル化が起きにくく、耐候性が改善する。

〔表面改質された無機系微粒子の用途〕本発明にかかる無機系微粒子含有組成物は、上記改質された無機系微粒子を含む。本発明にかかる無機系微粒子含有組成物は、表面改質された無機系微粒子を含有するため、経時的ゲル化が起きにくく、分散安定性が高い。

〔0024〕無機系微粒子の含有量については、特に限

定はないが、一般的には無機系微粒子含有組成物全体の0.01重量%以上、95重量%以下が好ましい。特に好ましい含有量範囲は組成物の種類によって異なる。本発明にかかる無機系微粒子含有組成物としては、たとえば、溶媒、可塑剤、各種モノマー等の分散媒に表面改質された無機系微粒子を分散させてなる分散体、塗膜用組成物等の成膜用組成物、成形用組成物等を挙げることができる。成膜用組成物からは塗装品を得ることができ、成形用組成物からは樹脂成形品を得ることができる。以下、これらについて詳しく説明する。

#### 分散体

分散体は、表面改質された無機系微粒子が溶媒、可塑剤および/または各種モノマー中に分散してなる組成物である。以下では、表面改質された無機系微粒子を溶媒のみに分散させた例、可塑剤のみに分散させた例、およびモノマーのみに分散させた例を示すが、溶媒、可塑剤および各種モノマーを分散媒として併用しても良いことは言うまでもない。

##### 【0025】-溶媒分散体-

溶媒分散体は、表面改質された無機系微粒子を含み、溶媒をさらに含む。この場合の溶媒としては、前述の溶媒を挙げることができる。溶媒分散体における無機系微粒子の含有量については、特に限定はないが、好ましくは溶媒分散体全体の10~70重量%、さらに好ましくは20~50重量%であり、溶媒分散体は、この程度の含有量において取扱いやすい。溶媒分散体における溶媒の含有量については、特に限定はないが、好ましくは溶媒分散体全体の90~30重量%、さらに好ましくは80~50重量%である。

##### 【0026】-可塑剤分散体-

可塑剤分散体は、表面改質された無機系微粒子を含み、可塑剤をさらに含有する。この場合、可塑剤としては、特に限定はなく、たとえば、りん酸トリブチル、りん酸2-エチルヘキシル等のりん酸エステル系可塑剤；フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸オクチルデシル等のフタル酸エステル系可塑剤；オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、等の脂肪酸-塩基酸エステル系可塑剤；アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの脂肪酸二塩基酸エステル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラートなどの二価アルコールエステル系可塑剤；アセチルリシンオール酸メチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのオキシ酸エステル系可塑剤等の従来公知の可塑剤を挙げることができる。

【0027】可塑剤分散体における、無機系微粒子の含有量については、特に限定はないが、好ましくは、可塑剤分散体全体の5~80重量%、さらに好ましくは20~50重量%である。この程度の含有量であれば、粘度等が低く取扱い易いからである。可塑剤分散体は、後述

の成形用組成物、特に合わせガラス用の中間膜の中間原料として有用である。可塑剤分散体の製造方法としては、たとえば、可塑剤に改質された無機系微粒子を添加し、分散させる方法；上記溶媒分散体を加熱溶媒置換して、可塑剤分散体を得る方法等を挙げることができる。

##### 【0028】-モノマー分散体-

モノマー分散体は、改質された無機系微粒子を含み、モノマーをさらに含有する。モノマー分散体に用いられるモノマーとしては、特に限定はなく、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル系モノマー、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等のスチレン系モノマー、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系モノマーなど、従来公知のモノマーを挙げることができる。

【0029】モノマー分散体における、無機系微粒子の含有量については、特に限定はないが、好ましくは、モノマー分散体全体の2~80重量%、さらに好ましくは20~60重量%であり、この程度の含有量であれば、粘度等が低く取扱い易いからである。モノマー分散体は、無機系微粒子を分散含有してなる樹脂組成物、樹脂成形体等の用途に有用である。モノマー分散体の製造方法としては、たとえば、改質された無機系微粒子をモノマーに添加して分散させる方法等を挙げることができる。

#### 成膜用組成物および塗装品

成膜用組成物は、成膜性を有する無機系微粒子含有組成物である。この成膜用組成物は無機系微粒子を含有するため、ポットライフが長く、得られる塗膜の透明性、可視光透過性が高く、耐候性に優れる。

【0030】成膜用組成物としては、たとえば、改質された無機系微粒子、バインダー成分を必須成分とし、必要に応じて前述の溶媒が配合される成膜用組成物A；改質された無機系微粒子、前述の溶媒を必須成分とし、必要に応じてバインダー成分が配合される成膜用組成物Bを挙げることができる。成膜用組成物では、無機系微粒子およびバインダー成分の合計量を固形分としたとき、固形分が好ましくは組成物全体の10~70重量%であり、さらに好ましくは25~50重量%である。成膜用組成物Aは、高分子フィルムやガラス等の基材表面に、バインダー成分中に無機系微粒子を分散させた膜を形成させることができる。一方、成膜用組成物Bは、最終的に、必要に応じて配合されたバインダー成分を飛ばすための熱分解を含む、熱処理を施すことにより、無機系表面処理微粒子の無機成分のみからなる無機膜を形成させることができる。いずれの膜も、無機系微粒子が高分散した成膜用組成物から製造されるので、表面平滑性や均質性、透明性に優れた膜となる。後者の無機膜では、上記高分散効果により、従来より低い熱処理温度下でも、機械的に強靱な膜となることが出来る。

【0031】成膜用組成物Aにおける、無機系微粒子の

含有量は、特に限定はないが、膜の機械的強度、基材との密着性、可とう性などの点から、好ましくは、無機系微粒子、バインダー成分（硬化剤等の添加剤を用いる場合は、それらもバインダー成分量に含める。）の固形分合計量に対し、10～70重量%、さらに好ましくは20～55重量%、最も好ましくは30～45重量%である。ただし、導電防止膜、帯電防止膜、静電防止膜のような、膜の機能として無機系微粒子間の接触が重要な用途では、好ましくは30～90重量%、さらに好ましくは40～80重量%である。

【0032】成膜用組成物Aにおける、バインダー成分の含有量については、特に限定はないが、成膜用組成物の固形分合計量に対し、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは80～45重量%である。成膜用組成物Aにおける、溶剤の含有量については、特に限定はないが、好ましくは成膜用組成物全体の90～30重量%、さらに好ましくは75～50重量%である。成膜用組成物Bにおける、無機系微粒子の濃度は、特に限定はないが、無機系微粒子同士が接触することによる高い導電性や、電磁遮蔽性、さらに多結晶膜化、単結晶膜化することによる熱線遮蔽性等の諸機能の高い膜とするためには、粒子濃度が高い方が好ましい。成膜用組成物B中の無機系微粒子の含有量は、成膜用組成物Bに含まれる前記固形分合計量に対して、好ましくは40～100重量%、さらに好ましくは60～95重量%である。無機系微粒子の含有量が40重量%未満であると、紫外線遮蔽性や熱線遮蔽性に優れた薄膜とするために、膜の厚みを厚くする必要があり、製造時の生産性が低下するおそれがある。

【0033】成膜用組成物Bにおける、溶剤の含有量については、特に限定はないが、成膜用組成物の前記固形分合計量に対して、好ましくは50～98重量%、さらに好ましくは60～90重量%である。成膜用組成物Bにおける、バインダー成分の含有量については、特に限定はないが、成膜用組成物の前記固形分合計量に対して、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。成膜用組成物に配合されるバインダー成分としては、可塑性または硬化性（熱硬化性、紫外線硬化性、電子線硬化性、湿気硬化性、これら諸性能の併用等も含む）の各種合成樹脂や天然樹脂等の有機系バインダー、無機系バインダーや、前記合成樹脂に対応する各種モノマー等を挙げることができる。

【0034】合成樹脂としては、たとえば、アルキド樹脂、アミノ樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、シリコン樹脂、アクリルシリコン樹脂、フッ素樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、液状ポリブタジエン、クマロン樹脂等を挙げることができ、これらが1種また

は2種以上使用される。天然樹脂としては、たとえば、セラック、ロジン（松脂）、エステルガム、硬化ロジン、脱色セラック、白セラック等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0035】合成樹脂として、エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム等の天然または合成のゴム等を用いてもよい。合成樹脂と併用する成分として、硝酸セルロース、セルロースアセート、ブチレート、酢酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等を挙げることができる。バインダー成分の形態については、特に限定はなく、溶剤可溶型、水溶性型、エマルジョン型、分散型（水/有機溶媒等の任意の溶剤）等を挙げることができる。

【0036】水溶性型のバインダー成分としては、たとえば、水溶性アルキド樹脂、水溶性アクリル変性アルキド樹脂、水溶性オイルフリーアルキド樹脂（水溶性ポリエステル樹脂）、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシエステル樹脂、水溶性メラミン樹脂等を挙げることができる。エマルジョン型のバインダー成分としては、たとえば、（メタ）アクリル酸アルキル共重合ディスパーション；酢酸ビニル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、アクリル酸エステル（共）重合樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル酸エステル（共）重合樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、アクリル-シリコンエマルジョン、フッ素樹脂エマルジョン等を挙げることができる。

【0037】無機系バインダーとしては、シリカゾル、アルミナゾル、アルカリケイ酸、アルミニウムアルコキシド、シリコンアルコキシド等の金属アルコキシド、これらの（加水分解）縮合物、リン酸塩等を挙げることができる。成膜用組成物Aを後述の紫外線吸収性フィルム等の機能性フィルムの製造等に用いる場合、成膜温度等の成膜条件や、得られるフィルムの可撓性や耐候性の観点からは、成膜用組成物に用いられるバインダー成分としては、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂等が好ましい。成膜用組成物Bで用いられるバインダー成分としては、加熱すると熱分解等によって金属（水）酸化物に変換される無機系バインダーや、熱分解等によって得られる薄膜にバインダー成分が残存しない有機系バインダー等が好ましい。

【0038】成膜用組成物に含まれる溶媒としては、たとえば、アルコール類、脂肪族および芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等の有機系溶剤；水；鉱物油；植物油、ワックス油、シリコン油等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。成膜用組成物Aでは、その



使用目的やバインダー成分の種類によって、溶媒が適宜選択される。成膜用組成物Aは、無機系微粒子のほか、バインダー成分も必須成分として含み、これら以外に要求性能に従って、架橋剤等の硬化剤；硬化助剤等の硬化触媒；可塑剤；消泡剤・レベリング剤；チクソトロピック剤；艶消し剤；界面活性剤；難燃剤；顔料湿潤剤・分散剤；滑剤；紫外線吸収剤；光安定剤；酸化防止剤；その他（熱）安定剤；防腐剤；防かび剤；防藻剤；防食・防錆剤；染料；顔料等の添加剤を含有するものでもよい。

【0039】成膜用組成物Aが光安定剤を含むものであると、耐候性が向上する。成膜用組成物Aが硬化剤としてポリイソシアネートを含むものであると、汎用性が高い。フィルムを製造する場合の成膜用組成物Aの硬化方法については、紫外線硬化法、電子線硬化法、湿気硬化法、加熱硬化法等の任意の硬化方法を採用し得るが、経済的には加熱硬化法が好ましい。成膜用組成物Aの製造方法としては、たとえば、有機溶媒等の溶媒に、無機系微粒子を添加しスラリー化した後、この無機系微粒子を含むスラリーに、バインダー成分を混合して成膜用組成物Aを製造する方法等を挙げることができる。

【0040】成膜用組成物Bの製造方法としては、たとえば、有機系等の溶媒に、無機系微粒子を添加しスラリー化して製造する方法等を挙げることができる。成膜用組成物は、たとえば、ガラス、陶器等の無機物や、樹脂等の有機物等の後述の基材の表面に塗布することができる。以下、成膜用組成物から得られる塗装品について、詳しく説明する。塗装品は、上述の成膜用組成物から得られる膜を基材の表面に形成してなるものであり、成膜用組成物Aから得られる被膜を基材の表面に形成してなる第1の塗装品と、成膜用組成物Bを基材表面に塗布、加熱することにより、前記基材の表面に無機系の薄膜を形成してなる第2の塗装品とがある。

【0041】第1の塗装品は、無機系微粒子が高分散した成膜用組成物Aから得られる被膜をその表面に備えているために、優れた透明性のほか、紫外線遮蔽性、熱線遮蔽性等の無機系微粒子の種類に基づく各種機能を有することができる。この被膜は、紫外線遮蔽膜、熱線遮蔽膜、帯電防止膜、光触媒膜、赤外線放射膜、熱電変換膜等に有用である。第1の塗装品に用いる基材としては、たとえば、ガラス、陶器、金属（たとえば鋼）等の無機物や、樹脂等の有機物等の基材を挙げることができ、特に、有機物の基材表面に成膜用組成物Aを塗布して得られる被膜は、耐候性が高く、可撓性に優れる。上記無機物や有機物の形状については、特に限定はなく、フィルム状、シート状、板状、繊維状等の形状を挙げることができる。これらのうちでも、フィルムや、繊維等に有用である。

【0042】第1の塗装品における基材用樹脂としては、特に限定はなく、たとえば、LDPE、HDPE、

アモルファスポリエチレン、OPP（延伸ポリプロピレン）、CPP（結晶化ポリプロピレン）等のポリプロピレン、ポリイソブチレンなどのポリオレフィン系；EVA（エチレン・酢酸ビニル共重合体）系；ポリスチレン系；軟質又は硬質ポリ塩化ビニル；EVOH（エチレン・ビニルアルコール共重合体）系；PVA系（ビニロン系）；PVD系（ポリ塩化ビニリデン）；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系；ポリカーボネート系；ポリウレタン系；ポリアミド系；ポリイミド系；ポリアクリロニトリル系；ポリサルフォン系；ポリエーテルサルフォン系；ポリフェニレンサルファイド系；ポリアリレート系；ポリエーテルイミド系；アラミド系；（メタ）アクリル系；ポリエーテルエーテルケトン系；テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・ヘキサフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂等を挙げることができる。

【0043】光学レンズ等の極めて高度な可視光透過性、透明性が要求される用途における、第1の塗装品の基材用樹脂としては、PMMA、MMA-スチレンランダム共重合体、ポリカーボネート、透明ポリプロピレン、MMAと $\alpha$ -メチルスチレンまたはシクロヘキシルメタクリレート等の共重合体、ABS樹脂のMMA変性タイプ、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、透明エポキシ樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、フッ素化ポリイミド、非晶質フッ素樹脂、透明フェノキシ樹脂、非晶質ナイロン樹脂、フルオレン系等の各種樹脂を使用することができる。

【0044】廃棄処理の観点から、生分解性に対する要求に応える、第1の塗装品の基材用として、生分解性樹脂を用いることが今後ますます重要になる。このような生分解性樹脂として、たとえば、ポリ-3-ハイドロキシ酪酸エステル、キチン・キトサン系、ポリアミノ酸系、セルロース系、ポリカプロラクトン系、アルギン酸系、ポリビニルアルコール系、脂肪族ポリエステル系、糖類系、ポリウレタン系、ポリエーテル系などの生分解性プラスチック等を用いることが好ましい。基材用素材として用いられるこれらの樹脂のうちでも、プラスチックフィルム、シートのうち、耐候性が高い点でフッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂が好ましい。

【0045】基材としては、上記基材に予め紫外線吸収

膜を配したもののや、成膜用組成物Aから得られる被膜と基材との密着性などを高める目的で、プライマー層等を予め配したもののものでもよい。成膜用組成物Aを基材表面に塗布する方法については、特に限定はなく、ディッピング法、ロールコーター法、フローコート法、スクリーン印刷法、バーコーター法、スピンコーター法、刷毛塗り法、スプレー法等を挙げることができる。成膜用組成物Aを塗布した後、耐水性、耐溶剤性、耐酸、耐アルカリ等の耐薬品性、耐擦傷性等の物性を向上させるために、熱硬化（室温硬化を含む）、湿気硬化、紫外線硬化、電子線硬化等の方法で硬化させることが好ましい。

【0046】成膜用組成物Aから得られる被膜の乾燥膜厚については、特に限定はなく、好ましくは0.1～60μmである。たとえば、この被膜を紫外線遮蔽の目的で使用する場合は、被膜の乾燥膜厚は、さらに好ましくは0.5～30μm、最も好ましくは1～10μmであり、この被膜を熱線遮蔽の目的で使用する場合は、被膜の乾燥膜厚は、さらに好ましくは2～35μm、最も好ましくは5～15μmであり、この被膜を帯電（静電）防止の目的で使用する場合は、被膜の乾燥膜厚は、さらに好ましくは0.2～5μm、最も好ましくは0.5～2μmである。成膜用組成物Aから得られる被膜のヘイズについては、特に限定はないが、好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下、最も好ましくは0.5%以下である。ヘイズは、濁度計で測定して得られた値である。

【0047】成膜用組成物Aをガラス板等の透明板に塗布して得られた中間膜を備える塗工透明板を用いれば、合わせガラスを得ることができる。中間膜とこれを用いる合わせガラスについては、後でも述べるが、この合わせガラスは、接着剤シートを塗工透明板と別に用意した透明板とで挟むように重ねて製造することができる。なお、このとき、塗工透明板の中間膜と接着剤シートとを重ねるようにする。この場合、接着剤シートとしては、ポリビニルブチラル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体系樹脂等の軟質樹脂または硬質樹脂を材質とするシートを挙げることができ、軟質樹脂が好ましい。接着剤シートの厚みは、好ましくは0.1～2mm、さらに好ましくは0.5～1mmである。

【0048】基材としてフィルムを用いる場合、基材フィルムの膜厚については、特に限定はなく、好ましくは5～500μm、さらに好ましくは10～200μmである。基材フィルム表面に成膜用組成物Aを塗布する方法、乾燥膜厚等については、特に限定はないが、上述したことが好ましく参考にされる。無機系微粒子含有フィルムは、成膜用組成物Aから得られる被膜が基材フィルム上に形成されたものであれば特に限定はなく、用途、要求特性等に応じてさらに加工されたものでもよい。無

機系微粒子含有フィルムは、基材フィルムと接しない被膜の表面、および／または、被膜と接しない基材フィルムの表面に、粘着層や保護層（耐擦傷性付与のためのハードコート膜等）を形成したのもよく、他のフィルムとラミネートしたラミネートフィルムであってもよい。

【0049】次に、第2の塗装品は、成膜用組成物Bを上記の基材表面に塗布、熱処理することにより、無機系の薄膜を前記基材の表面に形成してなるものである。第2の塗装品に用いる基材としては、耐熱温度が300℃以上であるものが好ましく、たとえば、ガラス、陶器、金属（たとえば鋼）等の無機物等が好ましい。無機系薄膜は、無機系微粒子に由来する（水）酸化物等を必須成分とするため、塗装品Bは、優れた紫外線遮蔽性や熱線遮蔽性を有し、薄膜の耐候性、無色透明性に優れる。この無機系薄膜は、紫外線遮蔽膜、熱線遮蔽膜、電磁遮蔽膜、透明電極の導電膜、帯電防止膜、光触媒膜、赤外線放射膜、熱電変換膜等として有用である。

【0050】上記熱処理を行う際の加熱温度については、特に限定はないが、好ましくは300～1400℃、さらに好ましくは400～800℃ある。加熱温度が300℃未満であると、無機系薄膜の機械的強度が低下するおそれがある。他方、加熱温度が1400℃を超えると、実用的ではなくなる。加熱は、熱分解や燃焼を促進させるために、空気中等の酸化性ガス雰囲気下で行う方が好ましい場合もあるが、導電膜等を得たい場合は、最終的には窒素等の不活性ガス雰囲気下、水素等の還元性ガス雰囲気下または真空中で行うのが、好ましいが、無機系微粒子が化合物（A）、（B）で表面処理されている為、その耐酸化性が高く、不活性ガスや還元性ガス雰囲気下で熱処理を行わなくても導電膜や熱線遮蔽膜を得ることができる。

【0051】無機系薄膜の膜厚については、特に限定はなく、好ましくは0.1～10μm、さらに好ましくは0.2～4μmである。第1、第2の塗装品とも、その可視光線透過率については、特に限定はないが、好適には70%以上、さらに好適には75%以上、最も好適には80%以上である。可視光線透過率は、波長範囲380～780nmで測定し、JIS R3106記載の装置、測定方法および計算方法で得られた値である。第1、第2の塗装品とも、そのヘイズについては、特に限定はないが、好適には10%以下、より好適には5%以下、さらに好適には3%以下、最も好適には1%以下である。ヘイズは、濁度計で測定して得られた値である。

#### 成形用組成物および樹脂成形品

成形用組成物は、表面改質された無機系微粒子とこの無機系微粒子が分散される連続相を形成しうる有機樹脂を含む。必要に応じ、可塑剤がさらに配合される。この成形用組成物は、無機系微粒子を含むため、分散安定性が高く、この組成物から得られる樹脂成形品の透明性、可

視光透過性が高く、耐候性に優れる。

【0052】成形用組成物は、必要に応じ、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、防かび剤、染料、顔料、帯電防止剤、紫外線吸収剤等の各種樹脂添加剤を通常の量で含むことができる。成形用組成物における、無機系微粒子と有機樹脂の含有量は、特に限定されないが、これら両者の固形分合計重量に対して、無機系微粒子 0.01～95 重量%、樹脂 5～99.99 重量%、好ましくは無機系微粒子 0.05～50 重量%、樹脂 0.1～20 重量%の割合である。無機系微粒子の含有量が上記範囲を上回ると機械的強度において問題のない成形品が得られない場合があり、下回ると無機系微粒子の配合効果が十分に発揮されないという問題がある。

【0053】前述のごとき可塑剤が配合される場合の成形用組成物における、可塑剤の含有量（合計）は、通常、成形用組成物の総量に対して、2～70 重量%である。2 重量%未満では、可塑剤を添加する効果が得られ難く、70 重量%を超えると成形体としての安定した物性が得られない場合がある。成形用組成物に用いる成形用樹脂の種類は、特に限定されず、使用目的に応じて適宜選択されるが、例えば、①ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリスチレン樹脂；塩化ビニル樹脂；塩化ビニリデン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリブチラル樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリメチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル樹脂、フェノール樹脂；ユリア樹脂；メラミン樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；エポキシ樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂、②エチレン-プロピレン共重

【0054】成形用組成物を製造する方法は、特に限定されず、要するに、樹脂中に無機系微粒子を混合、分散させることによって目的とする成形用組成物が得られるが、具体的には、以下のような方法が採用される。すなわち、例えば、ペレット状または粉末状の成形用樹脂を溶融混練する際には、無機系微粒子の粉末にペレット状または粉末状の樹脂と混合するマスターバッチ法や、樹脂を予め溶解しておき、この溶液に、無機系微粒子を混合分散させ、その後に溶媒を除去する方法等の従来公知の方法や、無機系微粒子の溶媒分散体をペレット状または粉末状の樹脂表面に噴霧散布し、溶媒を蒸発させることにより予め無機系微粒子が樹脂のペレットまたは粉末の表面に付着させたものを調製し、これを溶融混練する方法を採用できる。

【0055】別法として、成形用樹脂を製造する過程で無機系微粒子を混合分散させる方法、例えば、成形用樹

脂がポリエステル樹脂の場合、ポリエステルの製造工程中すなわちエステル交換反応～重合反応における一連の工程の任意の時期に、ポリエステルの原料であるグリコールに無機系微粒子の粉末を分散させてなる分散体を添加混合する方法も採用し得る。成形加工時の加工性を向上させたり、可とう性を付与したり必要がある場合は、可塑剤を 1 種または 2 種以上、および／または、前記した無機系微粒子の可塑剤分散体を 1 種または 2 種以上添加することができる。それぞれの添加量は、樹脂の種類、加工条件、使用目的等に応じて適宜選択される。

【0056】上述の方法に従えば、無機系微粒子が成形用樹脂中に均一に分散された成形用組成物が得られる。成形用組成物は、粉体状のみでなく、ペレットなど、通常の成形材料に必要とされる形態を取り得る。上述のようにして得られた成形用組成物を、板状、シート状、フィルム状、繊維状等に成形することにより、無機系微粒子を均一に分散含有して、成膜用組成物の項で述べた各種の機能を有する、透明性に優れた樹脂成形品を得ることができる。成形用組成物から各種の樹脂成形品を得る方法の一例を、より具体的に述べれば、以下のとおりである。

【0057】無機系微粒子を分散含有するポリカーボネート樹脂板を得たいときには、例えば、ポリカーボネート樹脂ペレットまたは粉末と所定量の無機系微粒子の粉末を溶融混練することによって、樹脂中に無機系微粒子が均一に混合された成形用組成物を得た後、そのまま連続的にあるいは一旦ペレット化した後、射出成形、押出成形、圧縮成形等によって、平面状または曲面状の板状に加工する方法が採用される。この平板状成形体を後加工することによって、波板状などの任意の形状に成形することや、成形体の厚みを制御することによって、厚板からフィルムまでの任意の厚みに成形することも勿論、可能である。アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂等の各種樹脂においても同様にして得られる。

【0058】無機系微粒子を分散含有するナイロン繊維やポリエステル繊維等の繊維、ポリオレフィンフィルムやポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム等のフィルムを得たい場合には、例えば、無機系微粒子粉末を、樹脂ペレットまたは粉末と溶融混練することによって、樹脂中に無機系微粒子が均一に分散した成形用組成物を得た後、そのまま連続的にあるいは一旦ペレット化した後、溶融紡糸等の従来公知の繊維化方法で繊維化するか、あるいは押出成形によりフィルム化し、このフィルムを必要に応じて一軸または二軸に延伸操作を施す。無機系微粒子を分散含有するポリエステル繊維を得るためには、無機系微粒子を、たとえば 0.1～50 重量%の割合でグリコールに分散させて、この分散体を、ポリエステルの製造工程中すなわちエステル交換反応～重合反応に於ける一連の工程の任意の時期に添加し、ポリエ

テルの重合反応を完結させ、その後、得られたポリエステル重合物を、従来公知の方法に従い溶解紡糸する。一方、無機系微粒子の分散されたポリエステルフィルムを得るためには、上記と同様にして得たポリエステル重合物を、押出成形によってフィルム状に押し出し、その後、必要に応じて一軸または二軸方向に延伸処理を施す。

【0059】樹脂成形品の中には、無機系微粒子を含有する層を1層または2層以上含む積層フィルム・シートも含まれ、この積層フィルム・シートは、食品包装をはじめとする包装フィルムや、断熱フィルム、ガスバリアーフィルム、農業用フィルム等として使用される。この積層フィルム・シートの製法としては、上述のようにして得た無機系微粒子分散フィルム・シートを無機系微粒子を含有しないフィルム・シートと加熱融着する方法や接着する方法等によりラミネートするか、前記した無機系微粒子含有組成物を無機系微粒子を含有しないフィルム・シートに塗布する方法、などが挙げられる。また、別の方法として、基材となるフィルム・シート（機能性を有してもよい）を押し出し成形する際に、無機系微粒子を含有しない樹脂の粉末・ペレットと無機系微粒子を含有する樹脂の粉末・ペレットを原料として用い、共押し出すことによって、積層フィルム・シートを得るようにする。その際に使用する装置としては、多層フィルム・シートの製造に使用される従来公知の押し出し成形機を使用することができる。

#### 合わせガラスおよび中間膜

合わせガラスは、少なくとも2枚の透明板を備え、これらの透明板の間に中間膜が挟まれている構成からなる。

【0060】上記中間膜は、無機系微粒子組成物がシート状に成形されてなり、無機系微粒子と、可塑剤と、樹脂（特に軟質樹脂）とを含むものが好ましい。可塑剤の具体例としては、可塑剤分散体において前述した可塑剤を挙げることができる。軟質樹脂としては、特に限定はないが、ポリビニルブチラル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂等を好ましいものとして挙げることができる。中間膜に含まれる無機系微粒子の含有量は、中間膜の厚み、無機系微粒子の紫外線または熱線の遮蔽機能等により変化するが、通常、0.1～5重量%である。中間膜の膜面1m<sup>2</sup>当たりの無機系微粒子の含有量は、1～25g/m<sup>2</sup>、特に1～15g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0061】可塑剤と樹脂は、中間膜全体の90～99.9重量%を占めていることが好ましい。そして、可塑剤と樹脂の相互比率は、可塑剤が、可塑剤および樹脂成分の合計量に対して、好ましくは2～70重量%、さらに好ましくは10～50重量%、最も好ましくは10～40重量%を占めることである。中間膜の厚みについては、特に限定はないが、通常、0.1～2mm、好ま

しくは0.2～1.2mm、さらに好ましくは0.3～0.9mmである。中間膜の紫外線透過率については、特に限定はないが、好ましくは50%以下、さらに好ましくは20%以下、最も好ましくは10%以下である。紫外線透過率は、波長340～380nmの範囲の光の分光透過率と各波長の重価係数（日射透過率を計算する際に用いるのと同じ重価係数）とを用いて、JIS R 3106-1985記載の方法に準じて計算された値である。

【0062】中間膜の赤外線透過率（熱線透過率）については、特に限定はないが、好ましくは70%以下、さらに好ましくは60%以下、最も好ましくは50%以下である。赤外線透過率は、波長800～1800nmの範囲の光の分光透過率と各波長の重価係数（日射透過率を計算する際に用いるのと同じ重価係数）とを用いて、JIS R 3106-1985記載の方法に準じて計算された値である。合わせガラスでは、透明性に優れる光選択遮蔽膜に対するニーズが高いため、無機系微粒子としては、熱線遮蔽性微粒子および/または紫外線遮蔽性微粒子が好ましい。また高い透明性を要求されるため、その1次粒子径が0.05μm以下が好ましく、0.03μm以下がさらに好ましく、0.02μm以下が最も好ましい。また、合わせガラスの耐久性、前記粒子径範囲の無機系微粒子の供給性などの点から、金属酸化物系の熱線遮蔽性微粒子または紫外線遮蔽性微粒子が好ましい。

【0063】中間膜および合わせガラスの製造方法については、特に限定はなく、従来公知の方法をそのまま適用し得る。無機系微粒子を高分散させた中間膜を得る好ましい製造方法としては、可塑剤中に無機系微粒子が、通常、5～80重量%（好ましくは、粘度など取扱い易い点で30～50重量%）に高分散された可塑剤分散体と、無機微粒子を含まない可塑剤と、樹脂成分とを混合混練りした後、常法の型押し法、カレンダーロール法等でシート状に成形することにより、中間膜を得る方法を挙げることができる。さらに、中間膜と、透明板とを用い、合わせガラス化処理により合わせガラスを得ることができる。

【0064】透明板としては、ガラス板が好ましく、フロート法で製造された無機質で透明なクリアガラス、着色ガラス、グリーン系ガラス、ブロンズ系ガラス、グレー系ガラス等の無機質ガラス；有機質ガラス；これらの複合ガラス等を挙げることができる。合わせガラス化処理は、たとえば、2枚のガラス板の間に中間膜を挟み、減圧下、70～110℃程度で予備接着し、次に、オートクレープ中、加圧下、120～160℃で本接着を行うことにより、無機系微粒子が高分散した透明な機能性の合わせガラスが得られる。

【0065】合わせガラスは、紫外線および赤外線（熱線を含む）を透過させにくく、たとえば、自動車や電車

等の窓材や、建築物の窓材等に利用される。本発明の無機系微粒子含有組成物は、たとえば、食品包装、医薬品包装、電子材料用包装等に使用される各種包装用フィルム・容器、農業用フィルム、温室用フィルム、建材用、自動車用などの保護フィルム、建造物、自動車、高温炉等の窓材に使用可能な粘着フィルム、接着フィルムあるいは塗料、衣服や帽子等の衣料用の涼感性あるいは保温性に優れた繊維製品、サングラス等の眼鏡レンズ用保護膜材料、傘、サンルーフ、化粧品などに利用して、紫外線、赤外線を有効に遮断することができる。

【0066】無機系微粒子含有組成物は、ステルスバーコーダー等のバーコーダ材料にも有用な塗料、フィルム等に利用できる。さらに、クリーンルームや自動車等の車両用窓、衣料、各種CRT、LCD等の各種ディスプレイの画面、タッチパネル等の帯電防止化、ファクシミリ用記録紙等の導電化などにも、成膜材料、フィルム、紙などの種々の形態で利用できる。また、無機系微粒子含有組成物は、太陽電池、各種ディスプレイ、タッチパネル、光学センサーなどで使用される透明導電膜を形成するための塗料成分として利用することができる。

【0067】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を併せて示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、「％」は「重量％」を、「部」は「重量部」を意味する。以下の実施例および比較例における評価は次の手法により行った。

#### 無機系微粒子の評価

##### 1) 結晶性

粉末X線回折により評価した。

【0068】2) 結晶子径Dw

粉末X線回折測定を行い、各微粒子のX線回折ピークのうち、3強線（回折ピーク強度が高い順に3ピーク）に関してウィルソン法による解析を行い、結晶子の大きさを求めた。

##### 3) 表面処理量（付着量）

表面処理後の微粒子の分散体を遠心分離し、得られたケーキを、分散体と同じ溶媒で希釈（分散体中の微粒子の100倍量の溶媒量で希釈）し、遠心分離する操作を2回繰り返し、得られた沈澱物を120℃で真空乾燥することにより粉末を得、この粉末を蛍光X線分析することにより、微粒子に結合している表面処理剤の量を求め、これを表面処理量（付着量）とした。付着量は、微粒子の表面処理前の比表面積に対する処理剤の量で表示した。ここで、付着量は、蛍光X線分析により求めた。また、比表面積は微粒子のB、E、T、表面積を測定し、比表面積とした。

【0069】4) 処理効率

微粒子に対する表面処理剤の添加量に対し、付着量の割合を、処理効率とした。

##### 5) 分散粒径

溶媒分散体、可塑剤分散体について、大塚電子（株）のダイナミック光散乱光度計DLC-700を用い、数平均粒径dnを測定し、以下の基準で評価した。

dn<0.1μm:○

dn≥0.1μm:×

##### 6) 分散安定性

分散安定性は、分散体を25℃の恒温浴槽中に1か月間静置したときの以下の基準で判定した。

【0070】

10 ゲル化した:×

ゲル化せず:○

#### 塗料組成物の評価

##### 1) 塗料のポットライフ

100ccのスクリー管に塗料90ccを仕込み、硬化剤添加後の塗料の粘度の経時変化を測定した。測定中、塗料の液温度は20℃±1℃に保持し、マグネチックスターにより攪拌して行なった。粘度測定はB型粘度計によった。また、液の流動性が減り、マグネチックスターによる攪拌ができなくなる時点をゲル化時間とした。

20

#### 塗工品等の評価

##### 1) 透明性

濁度計（日本電色工業（株）製NDH-1001 DP）によりヘイズを測定した。

【0071】ΔH=（塗工品のヘイズ）-（基材のヘイズ）において、ΔH<2%以下:○、ΔH≥2%:×とした。

##### 2) 紫外線遮蔽性

360nm以上にカット波長がある場合は○、そうでない場合は×とした。

30

##### 2) 熱線遮蔽性

1.5μm光に対する透過率T1、5.2μm光に対する透過率T2、0がいずれも、50%以下である場合を熱線遮蔽性あり(○)とした。そうでない場合は、熱線遮蔽性なし(×)とした。

【0072】3) 耐候性

JIS B 7753-93に記載のサンシャインカーボンアーク灯式耐光性および耐候性試験機を用いて、促進耐候性試験を行なった。初期200時間後を基準にして、さらに、1000hr試験後の透明性の変化から、下記の評価基準にしたがって、評価した。

A:ヘイズ変化が3%未満

B:ヘイズ変化が3%以上6%未満

C:ヘイズ変化が6%以上

#### 実施例1 溶媒分散体の製造

-実施例1(1)-

添加槽、冷却機を有する留出ライン、攪拌機を備えた加圧反応釜に、ITO超微粒子（Sn含有量:Sn/In=5mol%、結晶子径Dw=9nm）がトルエン中に10wt%の濃度で分散する懸濁体1000部を仕込

50

み、気相雰囲気を窒素に置換した後、昇温し、100℃で攪拌（攪拌所要動力：1kw/m<sup>3</sup>）しながら、化合物（A）として、アルミニウムトリセブトキシドを10wt%で含有するトルエン溶液120部を、添加槽より、5分間かけて添加混合した。

【0073】添加混合した後、ボトム温度100℃にて2時間保持することによって、懸濁体（11a）を得た。次に、化合物（B）として、デシルトリメトキシシランを10wt%で含有するトルエン溶液130部を、100℃に保持された、懸濁体（11a）に、5分間かけて添加混合し、100℃で5時間保持した後、冷却することによって、懸濁体（11b）を得た。得られた懸濁体（11b）をエバポレーターで濃縮することによって、微粒子濃度30wt%のトルエン分散体（S-1）を調製した。

#### －実施例1（2）－

Sb含有SnO<sub>2</sub>超微粒子（Sb含有量：Sb/Sn=4mol%、結晶子径Dw=6nm）粉末40部をメチルエチルケトン200部に添加混合し、これに化合物（A）としてアルミニウムトリセブトキシド14部を混合した後、サンドミキサーにて、2時間処理することにより、懸濁体（12a）を得た。これに、化合物（B）としてメチルトリメトキシシラン4部を添加混合した後、サンドミキサーにて2時間処理することによって、微粒子濃度10wt%のMEK分散体（S-2）を得た。

#### 【0074】－実施例1（3）－

添加槽、冷却機を有する留出ライン、攪拌機を備えた加圧反応釜に、In含有ZnO超微粒子（In含有量：In/Zn=3mol%、結晶子径Dw=25nm、アセトキシ基結合量：3mol%/微粒子）がプロピレングリコールモノメチルエーテル（以下、PGM）に30wt%の濃度で分散する懸濁体1000部を仕込み、気相雰囲気を窒素に置換した後、25℃で攪拌（攪拌所要動力0.05kw/m<sup>3</sup>）しながら、化合物（A）として、アルミニウムトリセブトキシドを20wt%の濃度で含有するPGM溶液120部を、添加槽より、5分間かけて添加混合した。

【0075】添加混合した後、加熱昇温し、ボトム温度170℃（気相圧力：3kg/cm<sup>2</sup>）にて1時間保持することによって、懸濁体（13a）を得た。次に、化合物（B）として、β-（3,4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランを10wt%で含有するPGM溶液240部を、170℃に保持された、懸濁体（13a）に、5分間かけて添加混合し、170℃で2時間保持した。得られた懸濁体（13b）を加熱攪拌状態で、留出ラインのバルブを徐々に開けることによって気相部の圧をゆっくりと抜きながら、化合物（A）、

（B）と微粒子表面との反応で生成した、ブタノール、メタノール等を含む溶媒成分を一部留去した後、室温に

冷却することによって、微粒子濃度35wt%のPGM分散体（S-3）を得た。

#### 【0076】－実施例1（4）－

実施例1（1）において、In含有ZnO超微粒子（In含有量：In/Zn=5mol%、結晶子径Dw=11nm、アセトキシ基結合量：3mol%/微粒子）を用い、化合物（A）、（B）の種類、混合比率を変えた以外は同様にして、懸濁体（14a）、（14b）を順次調製し、表面処理されたIn含有ZnO超微粒子が微粒子濃度30wt%で分散するトルエン分散体（S-4）を得た。

#### －比較例1（1）－

実施例1（4）において、化合物（A）を使用しない以外は、実施例1（4）と同様にして、微粒子濃度30wt%のトルエン分散体（Sc-1）を得た。

#### 【0077】－比較例1（2）－

実施例1（4）において、懸濁体（14a）を調製した後、化合物（B）を使用せず、エバポレーターで加熱濃縮することにより、微粒子濃度30wt%のトルエン分散体（Sc-2）を得た。上記各実施例1（1）～1（4）、比較例1（1）～1（2）で得られた、溶媒分散体中の微粒子の分析結果、並びに各溶媒分散体の分散安定性、分散粒径の評価結果を表1に示す。

### 実施例2 可塑性分散体の製造

#### －実施例2（1）－

実施例1（3）で得たPGM分散体（S-3）77部を、可塑性剤であるジオクチルフタレート100部に添加混合した。次にエバポレータを用いて、減圧下加熱して、トルエンを蒸発留去し、ろ過することによって、超微粒子を20wt%含有する可塑性分散体（P-1）を得た。得られた可塑性分散体中の微粒子の分散粒径の評価結果は○であり、分散安定性は○であった。

#### 【0078】－比較例2（1）－

実施例2（1）において、比較例1（1）で得たPGM分散体（Sc-1）を用いる以外は、実施例2（1）と同様にして、超微粒子を20wt%含有する可塑性分散体（Pc-1）を得た。得られた可塑性分散体中の微粒子の分散粒径評価結果は×であり、分散安定性は△であった。

### 実施例3 塗料組成物

#### －実施例3（1）－

実施例1（4）で得たトルエン分散体（S-4）100部を、バインダー成分としてアクリルポリオール樹脂溶液（固形分濃度50wt%、水酸基価50/固形分）80部に添加混合し、分散処理した後、硬化剤（ポリイソシアネート：イソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアナート）6部を添加して、塗料組成物（C-1）を調製した。

#### 【0079】－実施例3（2）～（5）－

実施例3（1）において、分散体、バインダー成分、混合比率等を、表2に示すように変更する以外は、実施例3

(1)と同様にして塗料組成物(C-2)~(C-5)を調製した。

—比較例3(1)—

実施例3(1)において、分散体を比較例1(1)で得たトルエン分散体(Sc-1)を使用する以外は、実施例3(1)と同様にして、塗料組成物(Cc-1)を得た。

【0080】—比較例3(2)—

実施例3(1)において、分散体を比較例1(2)で得たトルエン分散体(Sc-2)を使用する以外は、実施例3(1)と同様にして、塗料組成物(Cc-2)を得た。実施例3(1)で得られた塗料(C-1)、比較例3(1)、3(2)で得られた塗料(Cc-1)、(Cc-2)のポットライフを比較した結果を表3に示す。

実施例4 塗工品

—実施例4(1)—

実施例3(1)で得られた塗料組成物(C-1)を、厚み1.5mmのガラス板にバーコーターで塗布し、100℃で10分間熱風乾燥することにより、微粒子が分散含有された被膜(膜厚10μm)が形成された塗工品(F-1)を得た。

【0081】—比較例4(1)、(2)—

実施例4(1)において、比較例3(1)、3(2)を使用する以外は同様にして、微粒子が分散含有された被膜が形成された塗工品(Fc-1)、(Fc-2)を得た。実施例4(1)、比較例4(1)、(2)でそれぞれ得られた塗工品の耐候性を評価した結果を、表5に示す。

—実施例4(2)~4(5)—

実施例4(1)において、実施例3(2)~(5)で得られた各塗料組成物を、表4に示す基材に塗布する事により、各種塗工品(F-2)~(F-5)を得た。評価結果を表4に示す。

【0082】実施例5 中間膜、樹脂成形品の製造

—実施例5(1)—

実施例2(1)で得られた可塑剤分散体(P-1)15部、ジオクチルフタレート25部、ポリビニルブチラル樹脂100重量部を、熔融混練りして、微粒子濃度2.1wt%の樹脂組成物を得た。この組成物を押出し成形して、厚み0.8mmのポリビニルブチラルシー

トを得た。得られたシートは、透明性○、紫外線遮蔽性および熱線遮蔽性が○であった。

—比較例5(1)—

実施例5(1)において、比較例2(1)で得られた可塑剤分散体(Pc-1)15部を用いる以外は、同様にして、厚み0.8mmのポリビニルブチラルシートを得た。得られたシートは、透明性は×であった。

【0083】—実施例5(2)—

実施例1(3)で得られたPGM分散体(S-3)をエバポレーターにより溶媒を除去する事によって、表面処理された粉末を得た。該粉末2部、ポリカーボネート樹脂粉末98部を熔融混練りすることにより、In含有ZnO微粒子が2wt%含有されたポリカーボネート樹脂組成物を得、さらに熔融押出し成形する事により厚さ0.5mmのポリカーボネート樹脂シートを得た。得られたシートは透明性は○、紫外線及び熱線遮蔽性がいずれも○であった。

—比較例5(2)—

比較例1(2)で得られたトルエン分散体(Sc-2)よりエバポレーターを用いて、粉末化した後、実施例5(2)と同様にして、微粒子を2wt%含有する、厚さ0.5mmのポリカーボネート樹脂シートを得た。得られたシートは乳濁したシートであり透明性は×であった。

【0084】実施例6 合わせガラスの製造

—実施例6(1)—

実施例5(1)で得られたポリビニルブチラルシートを、厚み3mmのクリアーガラスに挟み、減圧下、100℃で1時間保持した後、常温に降温し、オートクレーブ装置内にいれ、加圧下(圧力10kg/cm<sup>2</sup>)、加熱下(130℃)で30分間処理する事により、積層ガラス(G-1)を得た。得られた積層ガラス(G-1)は、ヘイズ2%以下の透明性を示し(透明性○)、紫外線および熱線の遮蔽性に優れる(各遮蔽性○)のものであった。

【0085】

【表1】

実施例No.	微粒子	化合物 (A)	化合物 (B)	添加量 A/微粒子 (wt %)	B/微粒子 (wt %)	表面処理量 A/微粒子 (mmol/m <sup>2</sup> )	B/微粒子 (mmol/m <sup>2</sup> )	処理効率：付着量/ 添加量(%) A	B	分散体 No.	分散媒	微粒子 濃度 (wt%)	分散状態	分散 安定性
1 (1)	ITO	ATB *1	デシル トリメチル シラン	12	13	0.005	0.005	>90	>90	S-1	トルエン	30	○	○
1 (2)	Sb含有SnO <sub>2</sub>	ATB *1	メチル トリメチル シラン	35	10	0.01	0.005	>90	>90	S-2	MEK	10	○	○
1 (3)	In含有ZnO	ATB *1	B-(3,4,5,6- ジメチル- ピリジン) シラン	8	8	0.011	0.01	>90	>90	S-3	PGM	35	○	○
1 (4)	In含有ZnO	ATB *1	γ-グリノド アセト ジエチル シラン	6	22	0.004	0.015	>90	>90	S-4	トルエン	30	○	○
比1 (1)	In含有ZnO	—	γ-グリノド アセト ジエチル シラン	0	22	0	0.0004	—	<10	Sc-1	トルエン	30	×	×
比1 (2)	In含有ZnO	ATB *1	—	6	0	0.004	0	>90	—	Sc-2	トルエン	30	×	×

\*1：アルミニウムトリセコブトキシド

【0086】

【表2】



実施例 No.	塗料 組成物 No.	組成物原料			固形分 /塗料 (wt%)	微粒子 /固形分 (wt%)
		溶媒 分散体	バインダー樹脂	硬化剤		
3 (1)	C-1	S-4	アクリル樹脂	ポリアミンアミン	43	40
3 (2)	C-2	S-4	フッ素樹脂	ポリアミンアミン	40	40
3 (3)	C-3	S-3	ポリエステル樹脂	—	20	30
3 (4)	C-4	S-2	アクリル樹脂	—	40	40
3 (5)	C-5	S-1	アクリル樹脂	—	28	30
比3 (1)	Cc-1	Sc-1	アクリル樹脂	ポリアミンアミン	43	40
比3 (2)	Cc-2	Sc-2	フッ素樹脂	ポリアミンアミン	43	40

【0087】

\* \* 【表3】

実施例 No.	塗料粘度 (cP/20℃)		ゲル化時間 (hr)	ポットライフ 評価結果
	硬化剤 添加直後	添加 3時間後		
比3 (1)	15	35	8	○
比3 (1)	12	45	3	×
比3 (2)	40	73	5	△

【0088】

※20※ 【表4】

実施例 No.	塗工品 No.	塗料 組成物	基材	乾燥条件	乾燥膜厚 (μm)	塗工品の特性		
						透明性	熱線 透過性	紫外線 透過性
4 (1)	F-1	C-1	ガラス板	100℃10分	12	○	○	○
4 (2)	F-2	C-2	フッ素フィルム	100℃10分	8	○	○	○
4 (3)	F-3	C-3	PETフィルム	100℃10分	10	○	○	○
4 (4)	F-4	C-4	ポリアミンアミン板	常温2日及び 100℃2hr	8	○	○	×
4 (5)	F-5	C-5	アクリル樹脂板	90℃5分	5	○	○	×

【0089】

【表5】

実施例 No.	塗工品 No.	耐候性
4 (1)	F-1	A
比4 (1)	Fc-1	C
比4 (2)	Fc-2	B

【0090】

【発明の効果】本発明にかかる無機系微粒子は、経時的ゲル化が起きにくく、分散安定性に優れる。本発明にか★40

30★かる無機系微粒子含有組成物は、経時的ゲル化が起きにくく、しかも、分散安定性および耐候性に優れる製品を得させる。本発明にかかる成形品は、無機系微粒子を含有するため、耐候性に優れ、透明性および可視光透過性が高い。本発明にかかる塗装品は、無機系微粒子を含有する塗膜を備えるため、耐候性に優れ、透明性および可視光透過性が高い。

【0091】本発明にかかる表面改質方法は、無機系微粒子を経時的にゲル化が起きにくく分散安定性に優れたものとすることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 K 9/06

C 0 8 K 9/06

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 9 C 3/12

C 0 9 C 3/12

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 7/12

Z

185/00

185/00

201/00

201/00

F ターム(参考) 4F071 AA01 AB01 AC05 AC16 AD02  
AF30 AF57 AG12 AH04 AH19  
4J002 AA001 DE006 FB086 FB096  
FB116 FB146 GA01 GF00  
GG02 GK00  
4J037 AA04 AA08 AA11 AA14 AA22  
CB05 CB23 CC28 DD05 DD11  
DD12 DD19 DD30 EE02 EE28  
EE43 FF23  
4J038 AA011 AA012 DL032 EA011  
HA066 HA076 HA216 HA316  
HA326 HA356 HA441 JA23  
JC31 JC32 JC34 JC35 JC36  
KA03 KA06 KA08 KA12 KA15  
KA20 NA01 NA03 NA26